

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

BSK13
0171-106910
(703)205-8000
KOSHIKAWA utu
314104
New
1061

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月 6日

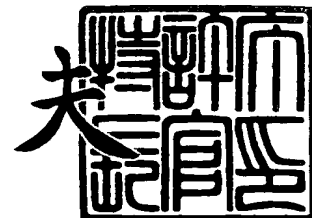
出願番号
Application Number: 特願2003-060001
[ST. 10/C]: [JP2003-060001]

出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3069002

【書類名】 特許願

【整理番号】 2003-0086

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/12

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 越川 英紀

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 小池 則之

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代表者】 金川 千尋

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003528

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物及びゴム製品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物 100 重量部

(B) 補強性フィラー 1～100 重量部

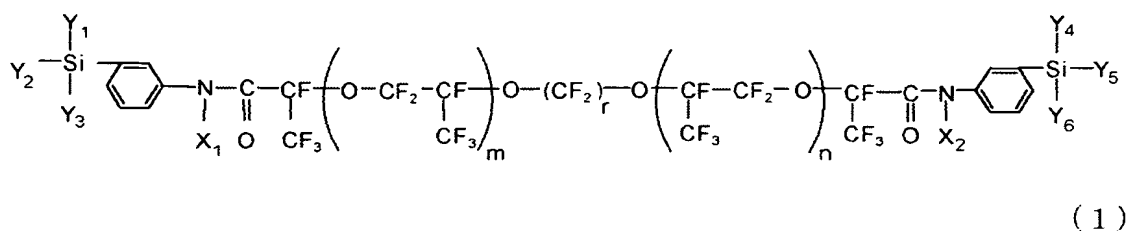
(C) 有機過酸化物 0.1～5 重量部

を含有する熱硬化性パーフルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【請求項 2】 (A) 成分の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物のアルケニル含有量が、0.002～0.3 mol/100 gであることを特徴とする請求項 1 記載の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【請求項 3】 (A) 成分の直鎖状フルオロポリエーテル化合物が、下記一般式 (1)

【化 1】



[式中、X₁ 及び X₂ は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅ 及び Y₆ のうち少なくとも二つはアルケニル基であり、その他は置換または非置換一価炭化水素基である。r は 2～6 の整数、m、n はそれぞれ 0～200 の整数であり、m+n=0～400 である。]

で表される化合物である請求項 1 又は 2 記載の熱硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【請求項 4】 (B) 成分の補強性フィラーが、カーボンブラック、ヒュームドシリカ又は分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたヒュームドシリカである請求項 1 に記載の熱硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 記載の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物の熱硬化物からなるゴム製品。

【請求項 6】 自動車用、化学プラント用、インクジェットプリンタ用、半導体製造ライン用、分析・理化学機器用、医療機器用、航空機用又は燃料電池用である請求項 5 記載のゴム製品。

【請求項 7】 ダイアフラム、バルブ、Ｏ－リング、オイルシール、ガスケット、パッキン、ジョイント又はフェースシールである請求項 5 又は 6 記載のゴム製品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、低温特性等が良好な硬化物を与える熱硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、1 分子中 $\text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 構造を少なくとも 2 個以上持つ有機ケイ素化合物及びヒドロシリル化反応触媒から成る組成物から、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、低温特性等の性質がバランスよく優れた硬化物を得ることが特許公報第 2 9 9 0 6 4 6 号等で提案されている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら架橋方法がヒドロシリル化反応のような触媒反応である場合、触媒毒による硬化阻害が生じる可能性がある。ヒドロシリル化反応の触媒毒としては硫黄化合物やアミン類等が挙げられ、これらは一般の合成ゴムに添加剤として多用されている。したがって、このような他種合成ゴムとロールや金型を共有すると、残存した触媒毒成分により、上記組成物が硬化しないという不具合が引き起こされる可能性がある。

【 0 0 0 4 】

そこで、本発明は、触媒毒による硬化阻害が生じない、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、低温特性等に優れたフルオロポリエーテルゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、架橋方法をヒドロシリル化触媒反応から有機過酸化物を用いたラジカル反応に替えることによって、触媒毒による硬化阻害のない、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、低温特性等に優れたゴム硬化物が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0006】

即ち、本発明は、

- | | |
|--|----------|
| (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物 | 100重量部 |
| (B) 補強性フィラー | 1～100重量部 |
| (C) 有機過酸化物 | 0.1～5重量部 |

を含有してなる熱硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物から、架橋方法をヒドロシリル化触媒反応から有機過酸化物を用いたラジカル反応に替えることによって、触媒毒による硬化阻害のない、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、低温特性等に優れたゴム硬化物が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】

従って、本発明は、上記(A)～(C)成分を含有してなる熱硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物及びそれを硬化してなるゴム製品を提供する。

【0008】

以下、本発明を更に詳細に説明すると、本発明に用いる(A)成分の直鎖状フルオロポリエーテル化合物は1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価のパーフルオロアルキルエーテル構造を有するものである。

【0009】

ここで、パーフルオロアルキルエーテル構造としては、例えば下記一般式(2

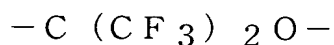
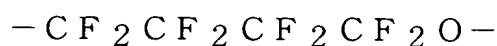
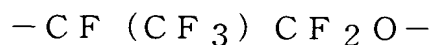
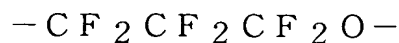
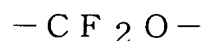
)で示されるものが挙げられる。



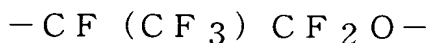
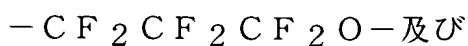
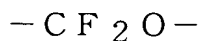
(式中、Rfは、炭素原子数1～6、好ましくは炭素原子数1～3の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキレン基であり、qは1～500、好ましくは2～400、より好ましくは10～200の整数である。)

【0010】

前記 $-(Rf-O)-$ で示される繰り返し単位としては、例えば、



等が挙げられ、中でも好ましいのは、



である。

【0011】

前記パーフルオロアルキルエーテル構造は、これらの $-(Rf-O)-$ で示される繰り返し単位の1種が単独で又は2種以上の組み合わせで構成されていてもよい。

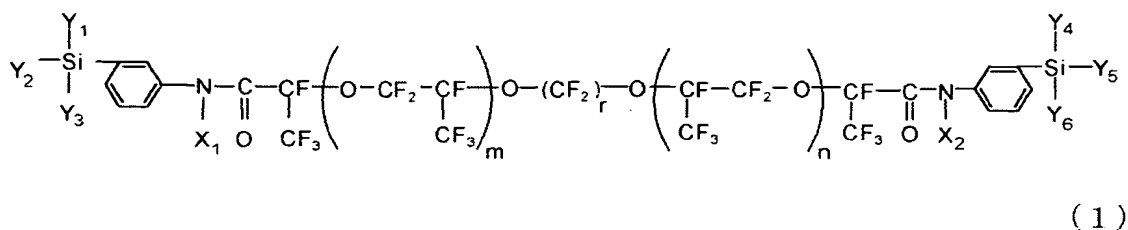
【0012】

また、(A)成分の直鎖状フルオロポリエーテル化合物中のアルケニル基としては、炭素数2～8、特に2～6で、かつ末端に $CH_2=CH-$ 構造を有するものが好ましく、例えばビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられ、中でもビニル基、アリル基が好ましい

【0013】

(A) 成分の直鎖状フルオロポリエーテル化合物の代表例としては、下記一般式 (1)

【化2】



[式中、 X_1 及び X_2 は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。
 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 及び Y_6 のうち少なくとも二つはアルケニル基であり、その他は置換または非置換一価炭化水素基である。 r は 2～6 の整数、 m 、 n はそれぞれ 0～200 の整数であり、 $m+n=0\sim400$ である。]

で表される直鎖状フルオロポリエーテル化合物が挙げられる。

【0014】

上記式 (1) の直鎖状フルオロポリエーテル化合物は、数平均分子量が 4000～100000、特に 5000～25000 であることが望ましい。

【0015】

上記式 (1) の直鎖状フルオロポリエーテル化合物に含まれるアルケニル基含有量は 0.002～0.3 mol/100 g が好ましく、さらに好ましくは、0.008～0.12 mol/100 g である。直鎖状フルオロポリエーテル化合物に含まれるアルケニル基含有量が 0.002 mol/100 g 以下の場合には、架橋度合いが不十分になり硬化不具合が生じる可能性があるため好ましくなく、アルケニル基含有量が 0.3 mol/100 g 以上の場合には、この硬化物のゴム弾性体としての機械的特性が損なわれる可能性があるため好ましくない。

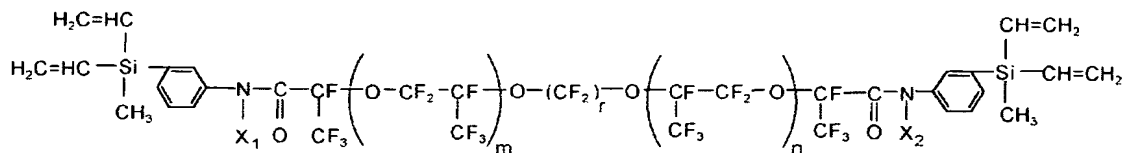
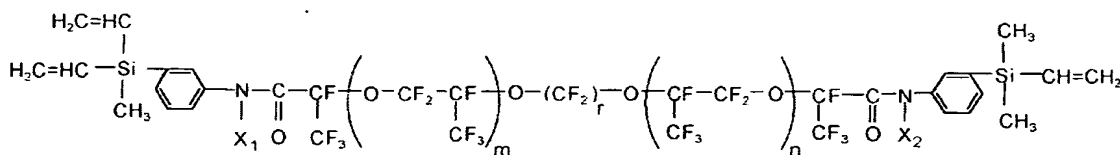
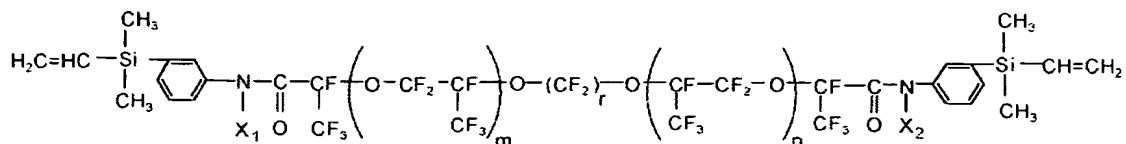
【0016】

一般式 (1) で表される直鎖状フルオロポリエーテル化合物の具体例としては

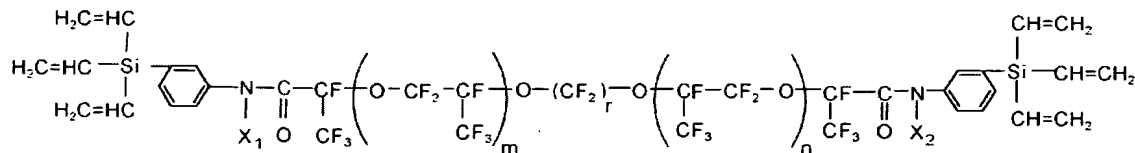
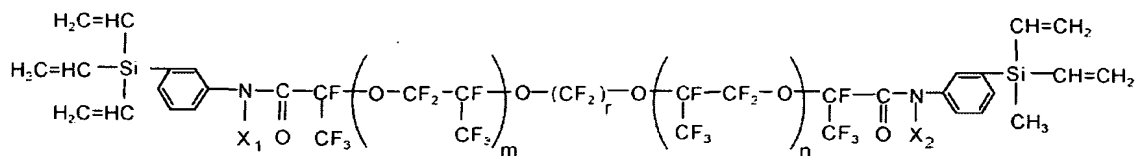
、下記式で表されるものが挙げられる。

【0017】

【化3】



【化4】



但し、 $m+n=0\sim400$ の整数、 $r=2\sim6$ の整数である。

【0018】

(A) 成分には、これらの直鎖状フルオロポリエーテル化合物を1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0019】

本発明のフッ素ゴム組成物の（B）成分は補強性フィラーである。この補強性フィラーは、ロール作業性、機械的強度、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性等を向上させたり、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、ガス透過率を下げるなどの目的で添加される。

【0020】

補強性フィラーとしては、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、珪藻土、石英粉末、ガラス繊維、カーボンブラックや、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩などを挙げることができ、これらは各種表面処理剤で処理したものであってもよい。これらの中では、機械的強度の点からヒュームドシリカ及びカーボンブラックが好ましく、特に分散性を向上させるためにシラン系等の分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたヒュームドシリカが最も好ましい。

【0021】

かかる表面処理剤で処理されたヒュームドシリカの疎水化処理剤として、加水分解性基を有する珪素化合物であるジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等のオルガノクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシラザン化合物及びヘキサメチルシクロトリシラザン等の環状シラザン等が挙げられる。特に、疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザンを使用することが好ましい。

【0022】

また疎水化処理されたシリカの比表面積は、機械的特性を向上させるため50 (m^2/g) 以上とする必要がある。さらには組成物へのシリカ配合時の増粘が大きくなり配合が困難となるため300 (m^2/g) 以下とする必要がある。

【0023】

この補強性フィラーの配合量は、（A）成分100重量部に対して1～100重量部であり、より好ましくは10～30重量部である。1重量部未満では少なすぎてフィラーの補強性が低下する可能性があり、また100重量部より多くすると粘度の上昇が大きく配合が困難になるため好ましくない。

【0024】

本発明の（C）成分の有機過酸化物としては、例えば、ジベンゾイルパーオキ

サイド、ジクミルパーオキサイド、ジー t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス-t-ブチルパーオキシヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、1,6-ヘキサンジオール-ビス-t-ブチルパーオキシカーボネートなどが挙げられるが、架橋効率性、保存安定性やスコッチ防止の点から、2,5-ジメチル-2,5-ビス-t-ブチルパーオキシヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、1,6-ヘキサンジオール-ビス-t-ブチルパーオキシカーボネートが好ましい。

【0025】

上記有機過酸化物の添加量は、(A)成分を硬化させるに十分な量であればよいが、(A)成分100重量部に対して0.1~5重量部、特に0.5~3重量部が好ましい。0.1重量部に満たないと架橋が不十分になったり架橋が遅くなる場合があり、5重量部を超えると物性に悪影響を与える場合がある。

【0026】

本発明の組成物には上記した(A)~(C)成分の他に、その実用性を高めるために、内添離型剤、ウェッター、顔料、染料等の着色剤、酸化防止剤などの従来公知の各種の添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

【0027】

本発明の組成物の構成に関しては、用途に応じて前記(A)~(C)成分の必須成分全てを1つの組成物として取り扱う、いわゆる1液タイプとして構成してもよいし、或いは、例えば前記(A)成分と(B)成分を一方の組成物とし、(C)成分を使用時にこれらに混合するものであってもよい。本発明の組成物の製造方法は特に制限されず、上記成分を練り合わせるにより製造することができる。

【0028】

このようにして得られる組成物は、25℃における粘度(JIS K7117

に準じる) が5～5000 Pa・s、特に100～2000 Pa・sの範囲であることが好ましく、粘度が低すぎても、高すぎても成形性に劣る場合がある。

【0029】

本発明の組成物の硬化条件は、一次キュアーとして100～200℃で1～30分が好ましい。100℃未満では硬化時間が長くなってしまうため、工業的生産性に劣る場合があり、200℃を超えるとスコッチ発生の危険性があるため、100～200℃が好ましく、更には120～170℃が好適である。その場合の硬化時間は架橋反応が完了する時間を適宜選択すればよい。また、本組成物の物性を安定化させるため、100～230℃で1～24時間程度の熱処理で二次キュアーをすることが好ましい。二次キュアーは100℃未満では効果が少なく、230℃を超えると熱分解するおそれがある。更に好ましくは150～200℃で1～20時間が好適である。

【0030】

本発明の組成物は種々の用途に利用することができる。即ち、フッ素含有率が高いため、耐溶剤性、耐薬品性に優れ、また、透湿性も低く、低表面エネルギーを有するため、離型性、撥水性に優れており、耐油性を要求される自動車用ゴム部品、具体的にはフューエル・レギュレータ用ダイヤフラム、パルセーションダンパ用ダイヤフラム、オイルプレッシャースイッチ用ダイヤフラム、EGR用ダイヤフラムなどのダイヤフラム類、キャニスタ用バルブ、パワーコントロール用バルブなどのバルブ類、クイックコネクタ用Oーリング、インジェクタ用OーリングなどのOーリング類、あるいはオイルシール、シリンダヘッド用ガスケットなどのシール材などの自動車用ゴム部品；ポンプ用ダイヤフラム、バルブ類、Oーリング類、パッキン類、オイルシール、ガスケットなどの化学プラント用ゴム部品；ダイヤフラム、弁、Oーリング、パッキン、ガスケットなどのインクジェットプリンタ用ゴム部品や半導体製造ライン用ゴム部品；ポンプ用ダイヤフラム、Oーリング、パッキン、バルブ、ジョイントなどの分析、理化学機器用ゴム部品や医療機器用ゴム部品；テント膜材料、シーラント、成形部品、押出部品、被覆材、複写機ロール材料、電気用防湿コーティング材、センサー用ポッティング材、燃料電池用シール材、積層ゴム布；あるいは航空機用エンジンオイル、ジェ

ット燃料、ハイドロリックオイル、スカイドロール等の流体配管用のＯ－リング、フェースシール、パッキン、ガスケット、ダイヤフラム、バルブ等の航空機用ゴム部品などに有用である。

【0031】

【実施例】

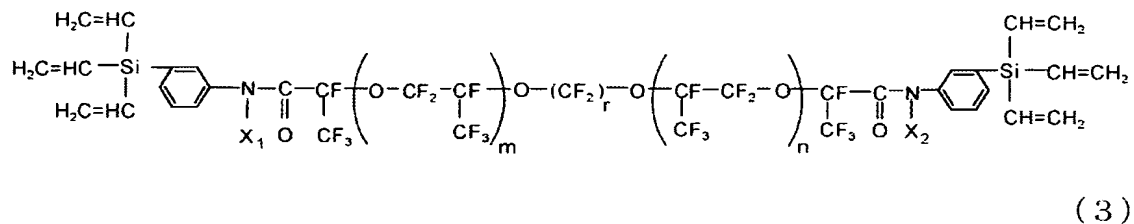
以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例で部は重量部を示す。また、下記例で使用した物質は下記の通りである。

【0032】

ポリマー 1

下記式 (3) で示されるポリマー化合物 (粘度1180Pa・s、ビニル基量0.037mol/100g)

【化5】

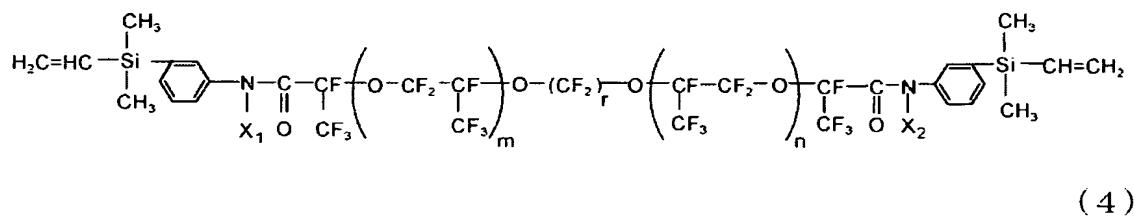


【0033】

ポリマー 2

下記式 (4) で示されるポリマー化合物 (粘度920Pa・s、ビニル基量0.013mol/100g)

【化6】



【0034】

フィラー1

R8200（日本アエロジル社製商品名）：ヘキサメチルジシラザンで表面処理されたヒュームドシリカ

【0035】

フィラー2

デンカブラックFX-35（電気化学工業社製商品名）：カーボンブラック

【0036】

有機過酸化物

パーブチルBH-45（日本油脂株式会社製商品名）：1,6-ヘキサンジオールビス-t-ブチルパーオキシカーボネート

【0037】

[実施例1～5]

表1に示す組成で混合したポリマーに、表1に示す配合にて補強性フィラーを加え、混合、熱処理後、三本ロールミル上にて混合し、ベースを作成した。このベースに、表1の組成で有機過酸化物を添加した組成物を作成した。これを減圧下で脱泡し、2mm厚の長方形の枠に置き、再び空気抜きをし、100kg/cm²、150℃で10分間プレス硬化した。試験片を硬化した試料から切り取り、JIS K6251、6253に準じてゴム物性を測定した。結果を表1に示す。

【0038】

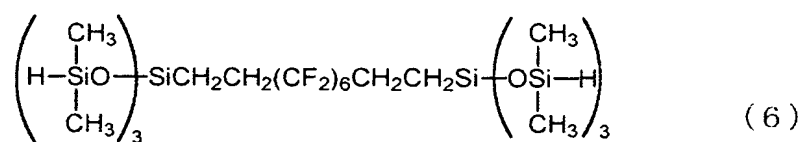
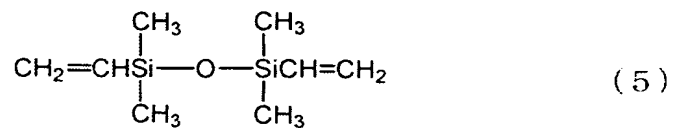
[比較例1]

表1に示す組成で混合したポリマーに、表1に示す配合にて補強性フィラーを加え、混合、熱処理後、三本ロールミル上にて混合し、ベースを作成した。このベースに、塩化白金酸を下記式（5）で示される化合物で変性した触媒のトルエン溶液（白金濃度0.5重量%）0.2部、エチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液を0.2部と下記式（6）で示されるSiH基を含有する有機ケイ素化合物2.17部を加え、均一に混合し、硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物を作成した。これを実施例1～5と同様の方法により硬化した。試験片を硬

化した試料から切り取り、J I S K 6 2 5 1、6 2 5 3 に準じてゴム物性を測定した。結果を表 1 に示す

【0039】

【化 7】



【0040】

【表 1】

	配合 (重量部)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
(A)	ポリマー 1		100		75	50	↓	100
	ポリマー 2			100	25	50	↓	
	ビニル基量(mol/100g)		0.037	0.013				0.037
(B)	フイラー 1		20	↓	↓	↓	↓	↓
	フイラー 2						0.25	↓
(C)	有機過酸化化物		1.19	↓	↓	↓	↓	
ゴム物性	硬度(Duro-A)		80	30	78	72	69	65
	引張り強度(Mpa)		4.8	2.6	5.1	5.3	5.1	3.4
	伸び率 (%)		80	390	90	120	130	130

【0041】

実施例 1 及び 2 とを比較すると、ポリマーに含まれるビニル基量が多いとその

硬化物の硬度は高くなることがわかる。

【 0 0 4 2 】

[実施例 6]

表 1 に示す実施例 5 の試験片を使用して空気中での耐熱性を調べた。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 3 】

[比較例 2]

表 1 に示す比較例 1 の試験片を使用して実施例 6 と同様にして空気中での耐熱性を調べた。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 2】

耐熱時間	実施例 6			比較例 2		
	硬度 (Duro-A)	引張り強さ (MPa)	伸び率 (%)	硬度 (Duro-A)	引張り強さ (MPa)	伸び率 (%)
初期物性	69	5.1	130	65	3.4	130
125時間	69(0)	4.7(-8)	100(-23)	67(+2)	3.4(0)	110(-15)
250時間	68(-1)	4.7(-8)	100(-23)	66(+1)	3.2(-6)	90(-31)
500時間	70(+1)	4.3(-16)	90(-31)	67(+2)	3.2(-6)	90(-31)
1000時間	70(+1)	4.3(-16)	80(-38)	67(+2)	3.1(-12)	90(-31)

試験条件：204℃×1000時間

【0045】

カッコ内は、硬度についてはポイント数の増減、引張り強さ及び伸び率については増減%を表す。204℃下1000時間後におけるゴム物性の変化の程度に

ついて、架橋方法を有機過酸化物を用いたラジカル反応とする本発明の実施例 6 と、架橋方法を従来のヒドロシリル化触媒反応とする比較例 2 とではほとんど差はない。

【0046】

【発明の効果】

本発明の熱硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物は、架橋方法が有機過酸化物を用いたラジカル反応であるため、触媒毒による硬化阻害の心配がない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、触媒毒による硬化阻害が生じない、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、低温特性等に優れたフルオロポリエーテルゴム組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物100重量部 (B) 補強性フィラー1～100重量部 (C) 有機過酸化物0.1～5重量部を含有する熱硬化性パーフルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 6 0 0 0 1
受付番号	5 0 3 0 0 3 6 6 1 7 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 15 年 3 月 6 日
-------	-----------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 6 0 0 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 1 1 日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社